

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20720101150097

UDC\_\_\_\_\_

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

**GaSb 相变存储薄膜的电化学制备**

**Electrochemical Deposition of GaSb Thin Films for  
Phase Change Memory**

熊钰林

指导教师姓名: 孙志梅 教 授

周 健 副教授

专 业 名 称: 材料学

论文提交日期: 2013 年 5 月

论文答辩时间: 2013 年 5 月

2013 年 5 月

GasB 相变存储薄膜的电化学制备

指导教师

孙志梅 教授

周健 副教授

厦门大学

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

## 摘要

相变存储材料在光存储领域具有广阔的应用前景，GaSb 是综合性能优异的相变存储材料，热稳定性好、晶化速率大、结晶化时间短。电化学方法以其设备简单、操作容易、成本低等优点，成为很有前景的薄膜制备方法。由于  $\text{SbO}^+$  的标准电位与  $\text{Ga}^{3+}$  的标准电位相差较大，且  $\text{Ga}^{3+}$  的标准电位负于析氢过电位，还原  $\text{Ga}^{3+}$  易析氢，因此水溶液中电沉积 GaSb 报道仍很少。

本论文通过循环伏安对电解液在 ITO 导电玻璃基片上的电化学行为进行研究，并用 X 射线衍射技术(XRD)、扫描电子显微技术 (SEM) 和能谱分析(EDS) 表征样品。首先采用恒电位共沉积技术和热处理的方法制备 GaSb 薄膜，系统研究了电解液中离子浓度、沉积温度以及 pH 值对共沉积 GaSb 的影响，结果发现：80℃时，在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $1.68 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  DL-酒石酸的酸性电解液 ( $\text{pH} \approx 0.73$ ) 中，在负于 -0.80V 的沉积电位下电化学共沉积制得的薄膜经 300℃退火(1h)即生成 GaSb；沉积电位对薄膜的结晶性、成分和微观形貌有显著影响，沉积电位越负，沉积态薄膜的结晶性越差，样品中 Ga 与 Sb 原子数比越大，薄膜微观形貌越发疏松多孔。其次，通过分析含有  $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{SbO}^+$  单组分溶液体系和 Ga-Sb 的二元组分溶液体系循环伏安曲线，发现  $\text{SbO}^+$  的沉积诱导了  $\text{Ga}^{3+}$  的沉积而实现 GaSb 的共沉积；电解液加入乙二醇更有利于在较正电位下电沉积 GaSb，且可有效地提高薄膜的结晶度和致密度，改善了薄膜的微观形貌。

**关键词：**相变材料；电化学共沉积；乙二醇；GaSb 薄膜

## Abstract

Phase-change materials have broad application in optical and electrical data storage devices. GaSb alloy has been commercialized in optical storage device. GaSb has excellent comprehensive properties, such as good thermal stability, high crystallization speed and short crystallization time. Electrochemical deposition has been considered as one of the potential methods to synthesize thin films with the advantages of simple equipment, easy operation and low cost. There is large difference in standard electric potential between  $\text{SbO}^+$  and  $\text{Ga}^{3+}$ . And there is hydrogen evolution reaction during  $\text{Ga}^{3+}$  reduction in aqueous solution, because  $\text{Ga}^{3+}$  standard potential is more negative than hydrogen evolution overpotential. So far, electrochemical deposition of GaSb has rarely reported.

The electrochemical behaviors on ITO substrates from different electrolytes were systematically investigated using cyclic voltammetry (CV). The microstructure, morphology, and composition of the films were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The synthesis of GaSb thin films was performed by a method involving one-step potentiostatic electrodeposition and thermal annealing. The influences of ion concentration, deposition temperature and pH value were systematically investigated. The results showed that GaSb thin films were successfully performed by a method involving one-step potentiostatic electrodeposition and 300°C annealing(1h), the electrodeposition conditions as following: 0.1mol•L<sup>-1</sup>Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 4.5H<sub>2</sub>O, 0.5 mmol•L<sup>-1</sup> Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.68 mol•L<sup>-1</sup>DL-Tartaric acid, pH≈ 0.73, 80°C, with applied potentials more negative than -0.8V. The deposition potential has great effect on the crystallinity, composition and morphology of the GaSb thin films. At more negative deposition potential, the crystallinity is lower, the atomic ratio of Ga and Sb is higher, the microstructure is looser and porouser. The cyclic voltammograms of ITO from a monocomponent system containing  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{SbO}^+$  respectively and Ga-Sb binary

system show that  $\text{SbO}^+$  is first reduced to Sb, and  $\text{Ga}^{3+}$  is deposited via the induced co-deposition mechanism. Ethylene glycol in the electrolyte is not only beneficial to deposit the GaSb directly in more positive potential, but also effective to improve the crystallinity and microstructure of the thin films.

**Key words:** Phase-change materials ; electrochemical codeposition; ethylene glycol; GaSb thin films

## 目录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论 .....	1
1.1 相变存储材料的概述.....	1
1.1.1 相变存储材料的发展历程 .....	2
1.1.2 相变存储材料的数据存储原理 .....	3
1.1.3 相变存储材料的性能 .....	4
1.2 GaSb 相变存储材料 .....	6
1.2.1 GaSb 材料的结构 .....	6
1.2.2 GaSb 材料的性能 .....	6
1.3 GaSb 材料的制备方法 .....	7
1.3.1 GaSb 薄膜材料的制备方法 .....	7
1.3.2 GaSb 薄膜材料的电化学研究进展 .....	8
1.3.3 电化学沉积的理论基础与影响因素 .....	8
1.4 本课题的研究内容 .....	13
第二章 实验方法 .....	14
2.1 实验仪器及材料.....	14
2.1.1 实验仪器 .....	14
2.1.2 化学试剂 .....	14
2.2 基片的制备.....	14
2.2.1 基片的制作 .....	15
2.2.2 基片的预处理 .....	15
2.3 实验装置及测试方法.....	15
2.3.1 电化学实验装置示意图 .....	15
2.3.2 循环伏安法 (CV) .....	16
2.3.3 恒电位沉积法 .....	16
2.3.4 沉积薄膜热处理 .....	16



<b>2.4 沉积薄膜的晶体结构、表面形貌及成分分析</b>	<b>17</b>
2.4.1 X 射线衍射 (XRD) 分析	17
2.4.2 场发射扫描电子显微(FESEM)分析	17
2.4.3 能量色散谱仪分析 (EDS)	17
<b>第三章 GaSb 薄膜的制备</b>	<b>18</b>
<b>3.1 电解液中离子浓度对沉积 GaSb 薄膜的影响</b>	<b>18</b>
3.1.1 循环伏安分析	19
3.1.2 样品表征	20
3.1.3 结论	31
<b>3.2 温度对沉积 GaSb 薄膜的影响</b>	<b>32</b>
3.2.1 循环伏安曲线分析	32
3.2.2 样品表征	33
3.2.3 结论	43
<b>3.3 电解液的 pH 值对沉积 GaSb 薄膜的影响</b>	<b>43</b>
3.3.1 循环伏安曲线分析	43
3.3.2 样品表征	45
3.3.3 结论	59
<b>3.4 结论</b>	<b>60</b>
<b>第四章 GaSb 的沉积机理及乙二醇的影响</b>	<b>61</b>
<b>4.1 GaSb 薄膜的共沉积机理</b>	<b>61</b>
4.1.1 一元体系的循环伏安曲线	61
4.1.2 二元体系的循环伏安曲线	62
4.1.3 结论	63
<b>4.2 乙二醇添加剂对共沉积 GaSb 的影响</b>	<b>63</b>
4.2.1 循环伏安分析	64
4.2.2 样品表征	65
4.2.3 乙二醇对沉积 GaSb 影响机理	70
4.2.4 结论	72
<b>4.3 结论</b>	<b>72</b>
<b>第五章 主要结论</b>	<b>73</b>

[参 考 文 献].....	74
附 录.....	78
致 谢.....	79

厦门大学博士论文摘要库

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>II</b>
<b>Chapter 1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Overview of phase-change materials .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Evolution of phase-change materials .....	2
1.1.2 Phase change process and principle of data storage .....	3
1.1.3 Properties and modification of phase-change materials .....	4
<b>1.2 GaSb phase-change storage materials .....</b>	<b>6</b>
1.2.1 Structure of GaSb .....	6
1.2.2 Properties of GaSb.....	6
<b>1.3 Methods to synthesize GaSb phase-change materials .....</b>	<b>7</b>
1.3.1 The method preparation of GaSb films .....	7
1.3.2 Research progresses in electrochemical deposition of GaSb films .....	8
1.3.3 Theoretical basis of electrochemical deposition and influencing factors.....	8
<b>1.4 Contents of this work.....</b>	<b>13</b>
<b>Chapter 2 Experimental Methods.....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 Equipments and materials .....</b>	<b>14</b>
2.1.1 Equipments .....	14
2.1.2 Chemicals .....	14
<b>2.2 Preparation of substrates .....</b>	<b>14</b>
2.2.1 Pretreatment of substrates.....	15
2.2.2 Preparation of substrates .....	15
<b>2.3 Electrochemical apparatus and methods .....</b>	<b>15</b>

2.3.1 Schematic map of electrochemical apparatus.....	15
2.3.2 Cyclic voltammetry (CV) .....	16
2.3.3 Potentiostatic deposition.....	16
2.3.4 Heat treatment of the films .....	16
<b>2.4 Morphology, composition and microstructure of deposited films .....</b>	<b>17</b>
2.4.1 X-ray diffraction (XRD).....	17
2.4.2 Field emission scanning electron microscopy (FESEM) .....	17
2.4.3 Energy dispersive spectroscopy (EDS) .....	17
<b>Chapter 3 Preparation of GaSb films .....</b>	<b>18</b>
<b>3.1 Influence of Ion concentration to GaSb thin films .....</b>	<b>18</b>
3.1.1 Cyclic voltammetry analyse .....	19
3.1.2 Characterization of thin films.....	20
3.1.3 Summary .....	31
<b>3.2 Influence of Temperature to GaSb thin films .....</b>	<b>32</b>
3.2.1 Cyclic voltammetry analyse .....	32
3.2.2 Characterization of thin films.....	33
3.2.3 Summary .....	43
<b>3.3 Influence of pH to GaSb thin films.....</b>	<b>43</b>
3.3.1 Cyclic voltammetry analyse .....	43
3.3.2 Characterization of thin films.....	45
3.3.3 Summary .....	60
<b>3.4 Summary of this Chapter .....</b>	<b>60</b>
<b>Chapter 4 The co-deposition mechanism of GaSb and the influence of ethylene glycol .....</b>	<b>61</b>
<b>4.1 Electrochemical deposition mechanism .....</b>	<b>61</b>
4.1.1 Cyclic voltammetry analyses of unitary systems .....	61
4.1.2 Cyclic voltammetry analyses of binary systems .....	62
4.1.3 Summary .....	63

<b>4.2 Influence of ethylene glycol to GaSb thin films.....</b>	<b>63</b>
4.2.1 Cyclic voltammetry analyse .....	64
4.2.2 Characterization of thin films.....	65
4.2.3 Influence mechanism of ethylene glycol to GaSb thin films .....	70
4.2.4 Summary .....	72
<b>4.3 Summary of this Chapter .....</b>	<b>72</b>
<b>Chapter 5 Conclusions.....</b>	<b>73</b>
<b>Reference .....</b>	<b>74</b>
<b>Appendix.....</b>	<b>78</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>79</b>

## 第一章 绪论

### 1.1 相变存储材料的概述

近年来,信息数据量的激增导致信息存储量的要求剧增,促使着微处理器速度的飞速发展,但是存储器的速度已经不能满足处理器的要求,也制约着计算机性能的进一步提升;此外,笔记本电脑、数码相机、MP3 等数字产品的普及化,要求产品有更小的体积、更低的功耗以及更长的寿命。目前,半导体存储技术包括易失性存储技术(如 SRAM 和 DRAM)和非易失性存储技术(如 FLASH 和 PCRAM)。

易失性存储技术,主要分为静态存储(SRAM)和动态内存(DRAM)两大类,SRAM 具有高速度特点,DRAM 具有高容量低成本的特点。虽然 SRAM 和 DRAM 在任何时候都可以读写,但当电源关闭时不能保留数据。

非易失性存储器中 FLASH 是现在商品化的主流产品。但是,它仍然存在很多缺点,最明显地是它的循环使用次数比较有限,而且在不断缩小的尺寸下,存在成本高和电路模拟困难的问题。非易失性存储器中相变存储器(PCRAM)最有可能取代 SRAM、DRAM 和 FLASH 等当前主流产品成为未来的主流存储器,并是最早实现商业化的下一代半导体存储器之一。

相变存储器是一种非易失存储设备,它利用相变存储材料的可逆转变来存储信息,相变存储材料至少有两个能稳定存在的固相,通常一个是非晶相,另一个是晶相,通过激光加热或电流脉冲可实现两相之间的快速(10 纳秒内)可逆相变,两相表现出巨大的光学特性和电学特性的差异,从而实现信息的记录与擦除。

相变存储材料是相变存储器的关键材料,主要相变材料大多是硫系化合物,由元素周期表中 III~V 族的一些半导体元素构成。目前,相关文献报道的用于相变存储器的相变合金材料种类很多,主要有  $\text{GeTe}^{[1]}$ 、 $\text{GeSb}^{[2]}$ 、 $\text{SbTe}^{[3]}$ 、 $\text{GeTeAsSi}^{[4]}$ 、 $\text{GeBiTe}^{[5]}$ 、 $\text{GeTeAs}^{[6]}$ 、 $\text{AsSbTe}^{[7]}$ 、 $\text{PbGeSb}^{[8]}$ 、 $\text{GeSbTe}^{[9]}$  等,而  $\text{GeSbTe}$  系合金则是研究最多的最为成熟的相变材料。由于 Ga-Sb 对用于 CDs 上波长 780 nm 的激光具有很好的吸收性, Ga-Sb 于 1987 年首次作为记录介质用于一次性光学存储<sup>[10-11]</sup>。

### 1.1.1 相变存储材料的发展历程

1968年, Dr. Stanford Ovshinsky报道了硫属化合物 ( $\text{Ge}_{10}\text{Si}_{12}\text{As}_{30}\text{Te}_{48}$ ) 材料在电场激发下具有高低阻值之间的快速可逆相转变现象, 具有开关/存储的用途<sup>[12]</sup>。1969年, 他又发现激光在光学存储介质中的反射率会发生相应的变化。1970年, 第一个256位半导体相变存储器诞生, 但由于该相变存储材料的相变时间处于微秒级, 且需上百毫安的电流才能发生相变, 即需要较强电场, 这就限制了其实用化研制的进程, 所以该存储器未能产生较大的影响<sup>[13]</sup>。1987年, N.Yamada<sup>[14]</sup>发现在 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 伪二元体系连线上的多种材料都具有快速相变的特性 (转变时间仅为数百纳秒级), 之后人们一直继续研究关于此连线上的伪二元合金材料  $n\text{GeTe} \cdot m\text{Sb}_2\text{Te}_3$ <sup>[15-17]</sup>。GeSbTe系合金则是大家公认的研究最多最为成熟的相变材料, 如 $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ 、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 和 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 是GeSbTe系统中最常用的三元合金, 它们都是GeTe和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 二元合金的整数配比。Numonyx的相变存储器在光存储方面的应用使用 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , 这是因为相变材料在晶态和非晶态下对外呈现不同的折射率, 它具有在晶态和非晶态之间反复转换的能力, 这就使得它迅速成为光存储的必要载体。

如今人们也已经研究了N、Sn、Cu及Bi等元素掺杂GeSbTe这一体系的情况<sup>[18-21]</sup>, Dong-Ho Ahn等<sup>[22]</sup>在 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 材料中添加20%的 $\text{Sn}_1\text{Bi}_2\text{Te}_4$ , 不但提高了器件的Set速度(70ns), 而且可以实现fcc相和hex相之间的反复转变。Dong Hun Kim等<sup>[23]</sup>将Ag原子加入到 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 中时, 结晶温度有很大的提高。Rie Kojima等<sup>[24]</sup>在 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜中掺杂Sn可以改进薄膜晶化速率。Zhou等<sup>[25]</sup>在GeSbTe中掺杂原子分数为0.02的氧时, 成核率增加, 完全结晶时间减少。赖云锋等<sup>[26]</sup>在GST中掺杂N不仅提高了GST的相变温度, 而且在电阻率变化曲线上形成了三个较稳定的电阻率“平台”。

掺杂了Ag、In、Ge、Ga等元素的 $\text{Sb}_m\text{Te}_n$ <sup>[27-29]</sup> 相变材料体系, 其中与 $\text{Ag}_5\text{In}_5\text{Sb}_{60}\text{Te}_{30}$ 成分接近的组分通常都可以作为可逆光存储的媒介<sup>[30]</sup>。掺杂Ge和Te可以降低结晶速率、提高热稳定性, 而掺杂In和Sn有利于提高结晶速率、改变光学常数<sup>[31]</sup>。

不包含S、Se和Te的Ge掺杂的Sb合金<sup>[29,30]</sup> 在相变随机存储器上也具有很好的应用前景。Simone Raoux等<sup>[32]</sup>将Al原子加入到GeSb, 提高了化合物之间的结

合力，因而提高化合物的非晶化温度，而Cu加入到GeSb化合物中，因Cu与GeSb之间的键能相对较低，它们之间的结合能较小，因而非晶态转变温度降低。

位于  $\text{Sb}_7\text{Te}_3\text{-GaSb}$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-GaSb}$  和  $\text{Sb}_8\text{Te}_2\text{-GaSb}$  伪二元体系连线上的 GaSbTe 合金体系具有结晶化时间短、结晶化温度高、非晶态与晶态之间电阻差异大等优良特性，因此作为相变记录磁盘介质而被广泛研究<sup>[33-35]</sup>。

相变存储器在半导体存储领域具有很好的应用前景，但从PCRAM在20世纪60年代末被提出后，在之后30年的研究中，由于受相对落后的半导体技术的限制，它的发展几乎停滞。直到20世纪末，半导体工艺技术发展到纳米量级，使得PCRAM的技术优点得以充分体现，再加上国际上一些半导体行业的大公司相继进入研发PCRAM的行列，出现了PCRAM在21世纪初飞速发展的局面。人们一直没有停止过研发新的相变材料，如：近年来研发出 $\text{SiSbTe}$ <sup>[36]</sup>和环境友好无碲的SiSb新型相变材料<sup>[36]</sup>，这两个体系的相变材料都显示了很优越的性能，使它们成为在PCRAM应用领域中很有价值的相变材料。

### 1.1.2 相变存储材料的数据存储原理

相变存储材料在热诱导作用下可以实现在无序（非晶态）-有序（晶态）之间的转变，这两种物质形态在结构上的差异而使非晶态和晶态呈现不同的光学特性<sup>[15,37]</sup>和电阻特性<sup>[12]</sup>，这种差异实现了两个稳定数据态的存储。Stanford R. Ovshinsky 在 1968 年首次描述此现象，并利用非晶态和晶态分别代表“0”和“1”来存储数据。后来，人们将这一学说称为奥弗辛斯基电子效应(Stanford R. Ovshinsky)。

相变存储材料在非晶态时，表现为半导体特性，其电阻值高；材料在晶态时表现为半金属特性，其电阻值低。图 1.1 是相变存储单元的热学性能和写、读、擦电压脉冲波形示意图。在相变存储器的实际应用中，我们将相变存储器从高阻的非晶态到低阻的晶态的过程称为 Set 过程，反之从低阻的晶态到高阻的非晶态的过程称为 Reset 过程。

施加一个时间较长、强度中等的电压脉冲于非晶态相变存储材料上，可在脉冲作用区域实现对非晶态材料的加热，即电能转化为焦耳热，使温度升高到结晶温度以上、熔化温度以下，并保持一定的时间（一般小于 50ns），从而结晶，此过程为擦除过程（Set 过程）；加一个强度高但作用时间短的电压脉冲，在焦耳



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库